

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 31 41 507 A 1**

⑤1 Int.-Cl. 3:  
**C08 F 10/02**  
C 08 F 4/28

②1 Aktenzeichen:  
②2 Anmeldetag:  
④3 Offenlegungstag:

P 31 41 507.5  
20. 10. 81  
28. 4. 83

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Werner, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim, DE;  
Oeder, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 5047 Wesseling, DE; Weiss,  
Frank, Dipl.-Ing. Dr.; Ball, Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr., 6800  
Mannheim, DE

DE 3141507 A1

Behördenstempel

⑤4 **Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten in einem Zweizonen-Rohrreaktor bei Drücken oberhalb 500 bar**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten in einem rohrförmigen Polymerisationssystem bei Drücken von 500 bis 5000 bar und Temperaturen von 50 bis 450° C in Gegenwart von radikalisch zerfallenden Polymerisationsinitiatoren, indem man dem Polymerisationssystem, an dessen Einlaßstelle (A) und gleichzeitig an einer zweiten Stelle (C) hinter der Einlaßstelle entlang des Polymerisationssystems, wo die Reaktionstemperatur ein Maximum überschritten hat, ein Gemisch aus Ethylen, Sauerstoff, Regler und ggf. Comonomere zuführt und indem man zusätzlich an einer weiteren Stelle (B) des Reaktors, an der die Temperatur der sauerstoffinitiierten Reaktion bereits das Maximum überschritten hat, und die zwischen den Einlaßstellen (A und C) liegt, einen Initiator zudosiert, dessen Halbwertszeittemperatur, gemessen in Benzol als Lösungsmittel, über 140° C beträgt. Die Konzentration des zusätzlich zudosierten Initiators beträgt 0,01 bis 20 mol ppm, bezogen auf die gesamte, dem Polymerisationssystem zugeführte Ethylenmenge, der zusätzlich zudosierte Initiator ist ein organisches Peroxid, ein organisches Hydroperoxid, oder ein Gemisch aus organischem Peroxid und Hydroperoxid.  
(31 41 507)

DE 3141507 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten durch Homopolymerisation von Ethylen oder Copolymerisation von Ethylen mit Ethylen copolymerisierbaren Verbindungen in einem kontinuierlich betriebenen, rohrförmigen Polymerisationssystem bei Drücken von 500 bis 5000 bar und Temperaturen von 50 bis 450°C in Gegenwart von radikalisch zerfallenden Polymerisationsinitiatoren, indem man dem Polymerisationssystem an dessen Einlaßstelle (A) und gleichzeitig an einer zweiten Stelle (C) hinter der Einlaßstelle entlang des Polymerisationssystems, wo die Reaktionstemperatur ein Maximum überschritten hat, ein Gemisch aus Ethylen, Sauerstoff, Regler und gegebenenfalls Comonomere zuführt, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich an einer weiteren Stelle (B) des Reaktors, an der die Temperatur der sauerstoffinitiierten Reaktion bereits das Maximum überschritten hat, und die zwischen den Einlaßstellen (A) und (C) liegt, einen Initiator zudosiert, dessen Halbwertstemperatur, gemessen in Benzol als Lösungsmittel, über 140°C beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des zusätzlich zudosierten Initiators 0,01 bis 20 mol ppm, bezogen auf die gesamte, dem Polymerisationssystem zugeführte Ethylenmenge beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zusätzlich zudosierte Initiator ein organisches Peroxid ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß der zusätzlich zudosierte Initiator ein organi-  
sches Hydroperoxid ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
der zusätzlich zudosierte Initiator ein Gemisch aus  
organischem Peroxid und Hydroperoxid ist.

10

15

20

25

30

35

Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten in einem  
Zweizonen-Rohrreaktor bei Drücken oberhalb 500 bar

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5 Ethylenpolymerisaten.

Die Ethylenpolymerisate werden durch Homopolymerisation  
von Ethylen oder Copolymerisation von Ethylen mit anderen  
mit Ethylen copolymerisierbaren Verbindungen in einem  
10 kontinuierlich betriebenen, rohrförmigen Polymerisations-  
system bei Drücken von 500 bis 5000 bar und Temperaturen  
von 50 bis 450°C in Gegenwart von radikalisch zerfallen-  
den Polymerisationsinitiatoren hergestellt, indem man  
dem Polymerisationssystem an dessen Einlaßstelle (A) und  
15 gleichzeitig an einer zweiten Stelle (C) hinter der Ein-  
laßstelle entlang des Polymerisationssystems, wo die  
Reaktionstemperatur ein Maximum überschritten hat, ein  
Gemisch aus Ethylen, Sauerstoff, Regler und gegebenenfalls  
Comonomere zuführt.

20 Es ist bekannt, daß man Ethylen in rohrförmigen Polymerisa-  
tionssystemen bei Drücken von 500 bis 5000 bar und Tempe-  
raturen von 50 bis 450°C in Gegenwart von radikalisch  
zerfallenden Polymerisationsinitiatoren, wie Sauerstoff  
25 oder peroxidischen Initiatoren, gegebenenfalls in Gegen-  
wart von Reglern und Anwesenheit von Coreaktanden polymeri-  
sieren kann. Es ist auch bekannt, daß man bei der Hoch-  
druckpolymerisation von Ethylen in rohrförmigen Reaktoren  
an mehreren in der Strömungsrichtung des Ethylens hinter-  
30 einander liegenden Stellen Katalysatoren der genannten  
Art in gelöster oder suspendierter Form in den Reaktor  
einleiten kann (vgl. GB-PS 1 010 847). Bei diesen Verfah-  
ren kann jedoch die Temperatur im Reaktor nicht zuverlässig  
über längere Zeit kontrolliert werden, was zum Verkohlen  
35 des Reaktionsgemischs und zum Verstopfen des Reaktors führt.

Es ist ferner bekannt, daß man bei der Hochdruckpolymerisation von Ethylen den die Katalysatoren enthaltenden Ethylenstrom in mehrere Teilströme aufteilen und dann einen dieser Teilströme nach dem Erwärmen auf Anspringtemperatur in den Anfang eines röhrenförmigen Reaktors einleiten kann. Der andere bzw. die anderen Teilströme werden dann bei diesem bekannten Verfahren kalt an mehreren in Strömungsrichtung des polymerisierenden Ethylens hintereinander liegenden Stellen des Reaktors zugeführt. Das kalte Ethylen wird dabei üblicherweise an den Stellen des Reaktors eingeleitet, an denen das Polymerisationsgemisch im Reaktor etwa die maximal zulässige Polymerisationstemperatur erreicht hat. Dabei wird die Menge des kalt eingeleiteten Ethylens, welches den Initiator enthält, so bemessen, daß die Temperatur des Reaktionsgemischs im Reaktor nicht unter die Anspringtemperatur der Ethylenpolymerisation, die von dem verwendeten Katalysator abhängt, sinkt. Auf diese Weise ist es unter besonderen Bedingungen möglich, den Umsatz des Ethylens zu Polyethylen pro Durchsatz zu erhöhen. Bei diesem Verfahren werden dem Ethylen vor oder nach der Komprimierung geringe Mengen Luftsauerstoff als Polymerisationsinitiator zugegeben. Auch können statt Luftsauerstoff Peroxide oder Hydroperoxide oder Mischungen von Peroxidverbindungen zugefügt werden (vgl. US-PS 3 725 378).

Weiterhin ist bekannt, daß sich durch Kombination von Sauerstoff und Peroxid als Initiator vor allem bei einem kombinierten Einsatz von Sauerstoff und Peroxiden an einer zweiten Zulaufstelle in den Reaktor, der Reaktorumsatz anheben läßt, ohne daß es zu einer merklichen Produktverschlechterung kommt (vgl. US-PS 4 046 019). Durch diese Verfahrensweise läßt sich die Qualität des Polymerisates jedoch nicht verbessern.

Es ist ebenfalls bekannt, daß man durch die Kombination von Sauerstoff und Peroxiden als Initiator und Dosierung dieses Initiatorgemisches an der Einlaßstelle des Reaktors den Reaktionsumsatz unter Beibehaltung der Produktqualität anheben kann. Unter bestimmten Umständen können dabei sogar die Produkteigenschaften verbessert werden, wobei jedoch grundsätzlich Produkte erhalten werden, die zwar eine hohe Produktdichte, jedoch schlechte optische Folieneigenschaften aufweisen (vgl. US-PS 3 660 370, Beispiel 3).

10

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Polymerisation von Ethylen in einem rohrförmigen Polymerisationssystem aufzufinden, wobei der hohe Umsatz des Ethylens zu Polyethylen erhalten bleibt, während die Dichte des Polymerisats gleichzeitig erhöht wird und die optische Folieneigenschaften des Polymerisats verbessert werden.

15

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch zusätzliches Zudosieren eines Initiators an einer weiteren Stelle (B) des Reaktors, an der die Temperatur der sauerstoffinitiierten Reaktion das Maximum überschritten hat, und die zwischen den Einlaßstellen (A) und (C) liegt, wobei die Halbwertstemperatur des Initiators, gemessen in Benzol als Lösungsmittel, über 140°C beträgt.

20

25

Es ist von Vorteil, wenn die Konzentration des zusätzlich zugeführten Initiators 0,01 bis 20 mol ppm, vorzugsweise 0,01 bis 5 mol ppm, bezogen auf die gesamte, dem Polymerisationssystem zugeführte Menge Ethylen, beträgt. Besonders geeignet ist ein Verfahren, bei dem der zusätzlich zudosierte Initiator ein organisches Peroxid, ein organisches Hydroperoxid oder ein Gemisch aus organischem Peroxid und Hydroperoxid ist.

30

35

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf die Homopolymerisation von Ethylen sowie auf die Copolymerisation des Ethylens mit anderen ethylencopolymerisierbaren Verbindungen anwendbar.

5

Als solche kommen alle die Verbindungen in Frage, die üblicherweise unter Hochdruckbedingungen mit Ethylen in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert werden können. Solche Verbindungen sind z.B. Vinylacetat, n-Butylacrylat, Methylacrylat, Acrylnitril, Vinylether, Acrylsäure oder Acrylamid, wobei der Anteil an Comonomeren im Copolymerisat maxiaml 5 Gew.-% betragen sollte.

10

Die Polymerisation des Ethylens, gegebenenfalls zusammen mit anderen Verbindungen, erfolgt bei Drücken von 500 bis 5000 bar, vorzugsweise 1500 bis 3000 bar. Die Temperaturen im Polymerisationssystem liegen zwischen 50 und 450°C, vorzugsweise zwischen 150 und 350°C. Die Bedingungen im Polymerisationssystem lassen sich apparativ in sogenannten Rohrreaktoren einstellen. Unter Rohrreaktoren versteht man rohrförmige Polymerisationsgefäße, deren Längenausdehnung das über 2000-fache, bevorzugt das 5000- bis 50 000-fache des Rohrdurchmessers beträgt. Wie üblich, wird ein Teil der Polymerisationswärme durch Kühlung des Rohrreaktors von außen mit Wasser abgeführt. Die Polymerisation des Ethylens im Rohrreaktor wird kontinuierlich betrieben.

20

25

Die Polymerisation des Ethylens gemäß vorliegendem Verfahren wird durch Zufuhr von Luftsauerstoff initiiert, wobei die Sauerstoffkonzentration 0,5 bis 100, bevorzugt 0,5 bis 50 mol ppm, bezogen auf die Menge an Ethylen, beträgt. Das gasförmige Gemisch aus Ethylen und Sauerstoff, das gegebenenfalls Regler und Comonomere enthalten kann,

35

wird an der Einlaßstelle und gleichzeitig an einer zweiten Stelle hinter der Einlaßstelle entlang des Rohrreaktors in Strömungsrichtung des polymerisierenden Ethylens, etwa wo die Reaktionstemperatur ein Maximum erreicht, entsprechend dem Verfahren der oben zitierten US-PS 3 725 378 dem Reaktor zugeführt. Unter Einlaßstelle wird im allgemeinen der Anfang des rohrförmigen Reaktors verstanden. Der Hauptstrom wird dabei am Anfang des Reaktors zugeleitet, der Nebenstrom wird dem Reaktor in bekannter Weise an der zweiten Stelle zugeführt. Durch diese Maßnahme wird die Reaktionsführung des bekannten Zweizonen-Rohrreaktors erhalten.

Das Molekulargewicht des anfallenden Polymerisats kann durch die üblichen Regler, z.B. Kohlenwasserstoffe wie Propan, Propen etc., Ketone wie Aceton, Methylethylketon etc. oder Aldehyde wie Propionaldehyd auf den gewünschten Wert gebracht werden.

In dem erfindungsgemäß verbesserten Verfahren wird nun an einer weiteren Reaktorstelle an der das Temperaturmaximum der sauerstoffinitiierten Reaktion überschritten ist, zusätzlich noch ein Initiator, der in einem inerten Lösungsmittel gelöst ist, zugeführt. Dieser Initiator, auch Radikalspender genannt, soll eine Halbwertstemperatur (T) oberhalb von 140°C aufweisen. Die Halbwertstemperatur (T) ist definiert als diejenige Temperatur, bei der der Initiator in Benzol gelöst in einer Minute zur Hälfte zerfällt [vgl. US-PS 3 835 107 und O.N. Tsuetkov et al. "International Polymer Science and Technology" 2 (1975) (4), Seite T/26 bis T/29].

Als Initiatoren werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt organische Peroxide und Hydroperoxide oder Gemische aus Peroxiden bzw. Hydroperoxiden verwendet,



20.10.81

3141507

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - 8 -

O.Z.0050/35507

wobei die Halbwertstempertur (T) jeweils oberhalb von 140°C liegen muß. Besonders bevorzugt zu verwendende Peroxide bzw. Hydroperoxide sind:

		(T in °C)
5	I Diisopropylbenzolhydroperoxid	220
	II Cumolhydroperoxid	200
	III Methylisobutylketonperoxid	190 bis 200
	IV Di-tert.-butylperoxid	186
10	V Tert.-butylperisononat	161

Die Konzentration des zusätzlich zudosierten Initiators liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen zwischen 0,01 und 20 mol ppm, bevorzugt 0,01 bis 5 mol ppm, bezogen auf die gesamte, dem Polymerisationssystem zugeführte Ethylenmenge.

Als geeignetes inertes Lösungsmittel für den Initiator werden zweckmäßig aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Octan oder Benzin verwendet. Es können gegebenenfalls auch andere inerte Lösungsmittel, wie Chlorbenzol, Cyclohexan oder Methanol, eingesetzt werden. Die für das Zuführen der Initiatoren erforderlichen Menge an Lösungsmittel sind im Verhältnis zur Menge Ethylen gering und betragen im allgemeinen 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge Reaktionsgas. Die Initiatoren enthaltende Lösung wird dabei an der geeigneten Stelle, d.h. nachdem die Temperatur der sauerstoffinitiierten Reaktion ein Maximum überschritten hat, direkt im Reaktionsgemisch dosiert.

Die zusätzliche Dosierung von Peroxiden oder Hydroperoxiden, bei Initiierung mit Sauerstoff, ausschließlich an einer Stelle an der die Temperatur der sauerstoffinitiierten Reaktion ein Maximum überschritten hat, führt bei

gleichbleibendem oder sogar erhöhtem Reaktionsumsatz zu einer deutlichen Erhöhung der Produktdichte, und zu einer überdurchschnittlichen Verbesserung der optischen Eigenschaften von Folien, welche aus dem erhaltenen Polymerisat hergestellt werden. Die Dichten der erhaltenen Ethylenpolymerisate sind größer als  $0,925 \text{ g/cm}^3$ .

### Beispiele

Die Polymerisation von Ethylen wurde in allen Versuchen in einem rohrförmigen Reaktor mit einem Längen-/Durchmesser-verhältnis von etwa 20 000 durchgeführt. Zur Abführung der Polymerisationswärme wurden die Rohrwände von außen mit Wasser gekühlt. Das sauerstoffhaltige Ethylen wurde mit einem Molgewichtsregler versetzt und auf den Reaktionsdruck komprimiert. Von dem Reaktionsgas wurde in allen Beispielen 2 Teile der Einlaßstelle des Reaktors zugeführt und 1 Teil dem Reaktor etwa in der Mitte an einer zweiten Zufuhrstelle zugegeben, nachdem sich die Reaktion in der ersten Zone mit einem Temperaturmaximum ausgebildet hatte und die Temperatur des Gemisches schon wieder am Abklingen waren. Durch diese Maßnahme bilden sich zwei Reaktionszonen in dem rohrförmigen Reaktor (Zweizonen-Rohrreaktor) aus. In einer Reihe von Versuchen wurden verschiedene organische Peroxide und Hydroperoxide in Benzin gelöst und die Lösung in der 1. Reaktionszone, die von der Einlaßstelle des Reaktors bis etwa zur zweiten Zufuhrstelle reicht, an einer Stelle zudosiert, an der das Temperaturmaximum der sauerstoffinitiierten Reaktion bereits überschritten war, wobei die Lage dieser sauerstoffinitiierten Reaktion im ersten Teil des Reaktors durch eine geeignete Maßnahme, wie zum Beispiel Anheben der Temperatur des Vorwärmers und/oder Anheben der Temperatur des Kühlwassers zum Reaktor Anfang hin verlagert wurde. Die Absoluttempera-

turen dieser sauerstoffinitiierten Reaktion in der ersten Reaktionszone wurden dabei durch Verringerung der Sauerstoffmenge in dem entsprechenden Ethylenstrom abgesenkt.

- 5 Das erhaltene Polyethylen wurde in bekannter Weise in den dem Reaktor nachgeschalteten Abscheidern vom nicht umgesetzten Ethylen abgetrennt.

#### Beispiel 1

10

Dem oben beschriebenen Reaktor werden bei einem Reaktionsdruck von 2750 bar, gemessen an der zweiten Zulaufstelle, gleichzeitig zwei Ethylenströme zugeführt, wobei dem Strom in den Reaktoreinlaß 2,3 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf das Ethylen und dem Strom in die zweite Zufuhrstelle 3,0 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge in der zweiten Reaktionszone zugesetzt werden.

15

In der ersten Reaktionszone wird zusätzlich an einer Stelle, an der die Temperatur der sauerstoffinitiierten Polymerisation ein Temperaturmaximum von 235°C überschritten hat, eine Menge von 0,6 mol ppm Methylisobutylketonhydroperoxid in verdünnter Form (Benzin) zugesetzt, wodurch sich in der ersten Zone ein zweites Maximum mit 250°C ausbildet.

20

25

In der zweiten Reaktionszone wird eine Maximaltemperatur von 290°C erreicht. Als Molekulargewichtsregler wird Propionaldehyd zugesetzt. Die Reglermenge wird so bemessen, daß sich ein Molekulargewicht entsprechend eines Schmelzindexes MFI von 0,3 g/10 min, gemessen nach DIN 53 735, einstellt.

30

35

Vergleichsbeispiel 1 A

Dem Reaktor gemäß Beispiel 1 werden bei einem Reaktions-  
druck von 2750 bar, gemessen an der zweiten Zulaufstelle,  
5 gleichzeitig zwei Ethylenströme zudosiert, wobei der Strom  
zur Einlaßstelle 9,7 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf  
die Ethylenmenge in der ersten Reaktionszone und der  
Strom zur zweiten Zulaufstelle 2,0 mol ppm Luftsauerstoff,  
bezogen auf die Ethylenmenge in der zweiten Reaktionszone,  
10 enthält. Dabei bildet sich in der ersten Reaktionszone  
ein Temperaturmaximum von 300°C, in der zweiten Reaktions-  
zone ein Temperaturmaximum von 270°C aus.

Als Molekulargewichtsregler wird Propionaldehyd zugesetzt.  
15 Die Reglermenge wird so bemessen, daß sich ein Molekular-  
gewicht entsprechend eines MFI von 0,3 g/10 min einstellt.

Beispiel 2

20 Dem oben beschriebenen Reaktor werden bei einem Reaktions-  
druck von 2750 bar, gemessen an der zweiten Zulaufstelle,  
gleichzeitig zwei Ethylenströme zugeführt, wobei dem  
Strom in den Reaktoreinlaß 5,0 mol ppm Luftsauerstoff be-  
zogen auf das Ethylen und dem Strom in die zweite Zufuhr-  
25 stelle 6,6 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethy-  
lenmenge in der zweiten Reaktionszone zugesetzt werden.

In der ersten Reaktionszone wird zusätzlich an einer  
Stelle, an der die Temperatur der sauerstoffinitiierten  
30 Polymerisation ein Temperaturmaximum von 250°C über-  
schritten hat, eine Menge von 0,5 mol ppm Methylisobutyl-  
ketonhydroperoxid in verdünnter Form (Benzin) zudosiert,  
wodurch sich in der ersten Zone ein zweites Maximum mit  
250°C ausbildet. In der zweiten Reaktionszone wird eine  
35 Maximaltemperatur von 290°C erreicht. Als Molekulargewichts-

Regler wird Propylen zugesetzt: Die Reglermenge wird so bemessen, daß sich ein Molekulargewicht entsprechend eines MFI von 0,3 g/10 min einstellt.

### 5 Vergleichsbeispiel 2A

Dem Reaktor gemäß Beispiel 1 werden bei einem Reaktionsdruck von 2750 bar, gemessen an der zweiten Zulaufstelle, gleichzeitig zwei Ethylenströme zudosiert, wobei der Strom zur Einlaßstelle 18,0 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge in der ersten Reaktionszone und der Strom zur zweiten Zulaufstelle 5,2 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge in der zweiten Reaktionszone enthält. Dabei bildet sich in der ersten Reaktionszone ein Temperaturmaximum von 300°C, in der zweiten Reaktionszone ein Temperaturmaximum von 270°C aus.

Als Molekulargewichtsregler wird Propylen zugesetzt. Die Reglermenge wird so bemessen, daß sich ein Molekulargewicht entsprechend eines MFI von 0,3 g/10 mm einstellt.

### Beispiel 3

Dem oben beschriebenen Reaktor werden bei einem Reaktordruck von 2750 bar, gemessen an der zweiten Zulaufstelle, gleichzeitig zwei Ethylenströme zugeführt, wobei dem Strom in den Reaktoreinlaß 6,2 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf das Ethylen und dem Strom in die zweite Zufuhrstelle 6,0 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge in der zweiten Reaktionszone zugesetzt werden.

In der ersten Reaktionszone wird zusätzlich an einer Stelle, an der die Temperatur der sauerstoffinitiierten Polymerisation ein Temperaturmaximum von 240°C überschritten hat,

eine Menge von 0,7 mol ppm Methylisobutylketonhydroperoxid in verdünnter Form (Benzin) zudosiert, wodurch sich in der ersten Zone ein zweites Maximum mit 255°C ausbildet.

- 5 In der zweiten Reaktionszone wird eine Maximaltemperatur von 300°C erreicht. Als Molekulargewichtsregler wird Propionaldehyd zugesetzt: Die Reglermenge wird so bemessen, daß sich ein Molekulargewicht entsprechend eines MFI von 4,0 g/10 min einstellt.

10

#### Vergleichsversuch 3A

- Dem Reaktor gemäß Beispiel 1 werden bei einem Reaktionsdruck von 2 750 bar, gemessen an der zweiten Zulaufstelle, gleichzeitig zwei Ethylenströme zudosiert, wobei der Strom zur Einlaßstelle 13,7 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge in der ersten Reaktionszone, und der Strom zur zweiten Zulaufstelle 6,6 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge in der zweiten Reaktionszone, enthält. Dabei bildet sich in der ersten Reaktionszone ein Temperaturmaximum von 300°C, in der zweiten Reaktionszone ein Temperaturmaximum von 300°C aus.

- Als Molekulargewichtsregler wird Propionaldehyd zugesetzt. Die Reglermenge wird so bemessen, daß sich ein Molekulargewicht entsprechend eines MFI von 4,0 g/10 min einstellt.

#### Beispiel 4

- 30 Dem oben beschriebenen Reaktor werden bei einem Reaktionsdruck von 2750 bar, gemessen an der zweiten Zulaufstelle, gleichzeitig zwei Ethylenströme zugeführt, wobei dem Strom in den Reaktoreinlaß 6,4 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf das Ethylen, und dem Strom in die zweite Zu-

35

fuhirstelle 9.7 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge, in der zweiten Reaktionszone. zugesetzt werden.

5 In der ersten Reaktionszone wird zusätzlich an einer Stelle, an der die Temperatur der sauerstoffinitiierten Polymerisation ein Temperaturmaximum von  $240^{\circ}\text{C}$  überschritten hat, eine Menge von 0,9 mol ppm Methylisobutylhydroperoxid in verdünnter Form (Benzin) zudosiert, wodurch sich in der ersten Zone ein zweites Maximum mit  $250^{\circ}\text{C}$   
10 ausbildet.

In der zweiten Reaktionszone wird eine Maximaltemperatur von  $290^{\circ}\text{C}$  erreicht. Als Molekulargewichtsregler wird Propan zugesetzt: Die Reglermenge wird so bemessen, daß sich  
15 ein Molekulargewicht entsprechend eines MFI von 4,0 g/10 min einstellt.

#### Vergleichsbeispiel 4A

20 Dem Reaktor gemäß Beispiel 1 werden bei einem Reaktionsdruck von 2750 bar, gemessen an der zweiten Zulaufstelle, gleichzeitig zwei Ethylenströme zudosiert, wobei der Strom zur Einlaßstelle 17,1 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge in der ersten Reaktionszone,  
25 und der Strom zur zweiten Zulaufstelle 10,5 mol ppm Luftsauerstoff, bezogen auf die Ethylenmenge in der zweiten Reaktionszone, enthält. Dabei bildet sich in der ersten Reaktionszone ein Temperaturmaximum von  $285^{\circ}\text{C}$ , in der zweiten Reaktionszone ein Temperaturmaximum von  $295^{\circ}\text{C}$  aus.

30 Als Molekulargewichtsregler wird Propan zugesetzt. Die Reglermenge wird so bemessen, daß sich ein Molekulargewicht entsprechend eines MFI von 4,0 g/10 min einstellt.

Tabelle

	Beispiel	Umsatz <sup>1)</sup>	Dichte <sup>2)</sup>	Streu <sup>3)</sup>	glz <sup>4)</sup>	ME <sup>5)</sup>
	1	21,8	0,9281	18	122	47
5	1 A	22,4	0,9258	28	84	53
	2	21,4	0,9258	19	124	47
	2 A	21,7	0,9240	28	101	53
	3	25,6	0,9279	8	145	20
	3 A	25,5	0,9267	8	145	25
10	4	23,3	0,9274	9	144	31
	4 A	23,9	0,9266	11	137	34

1) Menge an Polymerisat, bezogen auf die Gesamtethylenmenge, die dem Reaktor zugeführt wird. Berechnet in Gewichts-  
 15 prozent.

2) Dichte des Polymerisats in g/cm<sup>3</sup> nach DIN 53 479

3) Lichtstreuung der Folie in % nach DIN 53 490, vgl.  
 20 Kunststoffe Bd. 56 (1968), S. 350-354

4) Glanz der Folie in Skalenteilen nach DIN 67 530

5) Memory Effekt als Maß für die Strangaufwertung in %, gemessen in Apparatur nach DIN 53 735 bei konstanter Schergeschwindigkeit  
 25 ME = (Durchmesser Extrudat/Düsendurchmesser-1)x100

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen die unerwarteten und überraschenden Vorteile des Verfahrens auf.  
 30

Wie die Tabelle veranschaulicht, kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Dichte des Polymerisats grundsätzlich, d.h. unabhängig vom Molekulargewicht bzw. von der  
 35 verwendeten Reglersubstanz angehoben werden, ohne daß es



00.10.81

3141507

BASF Aktiengesellschaft

- 16 -

O.Z. 0050/35507

zu einer merklichen Umsatzeinbuße kommt, wobei gleichzeitig die optischen Folieneigenschaften und die Verarbeitbarkeit des Polymerisats verbessert werden. Fre

5

10

15

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)